

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-278512

(43)Date of publication of application : 08.11.1989

(51)Int.Cl.

C08G 2/08

C08K 5/13

C08K 5/20

C08K 5/24

(21)Application number : 01-064903

(71)Applicant : CIBA GEIGY AG

(22)Date of filing : 16.03.1989

(72)Inventor : CAPOCCI GERALD A
ZAPPIA JEAN M

(30)Priority

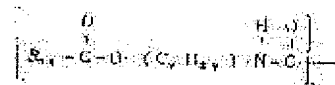
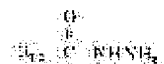
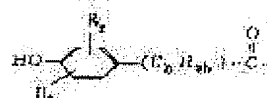
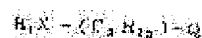
Priority number : 88 170187 Priority date : 18.03.1988 Priority country : US

(54) HOMOPOLYMER OR COPOLYMER OF ACETAL CONTAINING STERIC HINDRANCE PHENOL AND HYDRAZINE OR OXAMIDE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the polymer which has a specific hydrazine compound and a specific oxide compound additionally mixed with steric hindrance phenol and is superior in stability against oxidative and thermal degradation and resistive to fading even while stored.

CONSTITUTION: The polymer is prepared by compounding (A) steric hindrance phenol (e.g. 1,6-hexamethylene bis(3',5'-di-tertiary butyl-4'-hydroxy hydrocinamate), etc.), of formula I (R1 is formula II (R2, and R3 are each 1-18C alkyl, etc.; (b) is 0 to 6); Q is H, etc.; (a) is 6 to 30), (B) a hydrazine compound of formula III (R12 is 1-18C alkyl, etc.), and (C) an oxamide compound of the formula IV (R15 is 1-18C alkyl, etc.; (v) is 0 to 6), preferably, in weight proportion of 20:1 to 1:10 of the components A and B or A and C, and adding the blend to (D) linear acetal.



⑫ 公開特許公報(A)

平1-278512

⑬ Int. Cl.⁴C 08 G 2/08
C 08 K 5/13
5/20
5/24

識別記号

NAA

庁内整理番号

8215-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)11月8日

審査請求 未請求 請求項の数 23 (全12頁)

⑮ 発明の名称 立体障害性フェノールおよびヒドラジンもしくはオキサミド化合物
を含有するアセタールのホモポリマーまたはコポリマー

⑯ 特 願 平1-64903

⑰ 出 願 平1(1989)3月16日

優先権主張 ⑱ 1988年3月18日 ⑲ 米国(US) ⑳ 170187

㉑ 発 明 者 ゲラルド エー. カボ アメリカ合衆国, コネチカット 06431, グリーンウィツ
ツチ
㉒ 発 明 者 ジーン エム. ザツビ アメリカ合衆国, ニューヨーク 10547, モヒーガン レ
ア
㉓ 出 願 人 チバーガイギー アク スイス国 バーゼル市 クリベツクストラーセ 141
チエンゲゼルシャフト
㉔ 代 理 人 弁理士 蓼 優 美 外2名

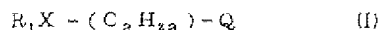
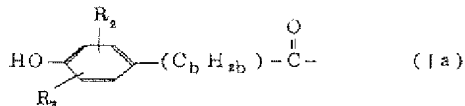
明 細 書

1. 発明の名称

立体障害性フェノールおよびヒドラジンもしくはオキサミド化合物を含有するアセタールのホモポリマーまたはコポリマー

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 次式 I、II、III、IV、V、VI または VII:

(式中、 R_1 は次式 Ia:

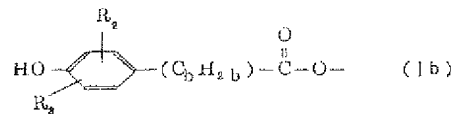
で表わされる基を表わし、Xは酸素原子または硫黄原子を表わし、aは6ないし30の整数であり、bは0ないし6の整数であり、 R_2 および R_3 は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のアラルキル基を表わし、そし

(1)

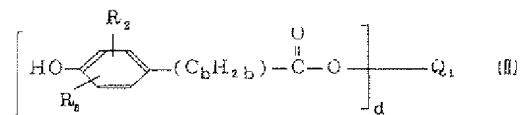
て R_2 はまた水素原子をも表わし、Qは水素原子または次式: $-A-(C_yH_{2y})-R_4$ で表わされる基を表わし、Aは酸素原子、硫黄原子または次式: $-\text{N}-$ で表わされる基を表わし、y

B

は2ないし20の整数であり、Bは炭素原子数1ないし4のアルキル基または炭素原子数1ないし4のアルカノイル基を表わし、そして R_4 は水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし4のアルカノイルオキシ基または次式 Ib:



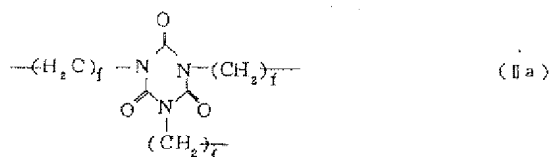
で表わされる基を表わす。) ;



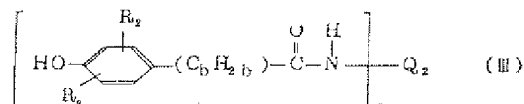
(式中、 R_2 、 R_3 およびbは前に定義したものと同じ意味を表わし、dは2ないし6の整数

(2)

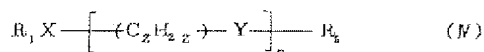
であり、そして Q_1 は炭素原子数 1 ないし 18 の d 価の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 ないし 20 の d 価の芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基または次式 II a :



(式中、 f は 1 ないし 4 の整数である。) で表わされる基を表わす。];



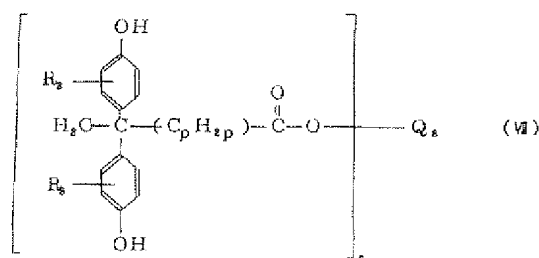
(式中、 R_2 、 R_6 および b は前に定義したものと同じ意味を表わし、そして Q_2 は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基を表わす。);



(式中、 R_1 および X は前に定義したものと同じ意味を表わし、 z は 2 ないし 6 の整数であ

(3)

そして A_1 は次式: $>\text{C}(\text{R}_6)\text{R}_6$ (式中、 R_6 および R_6 は独立して炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わす。) で表わされる基を表わす。];



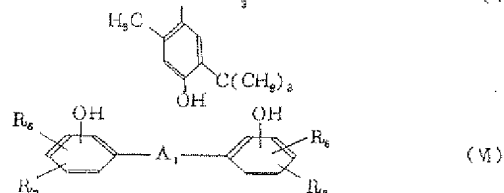
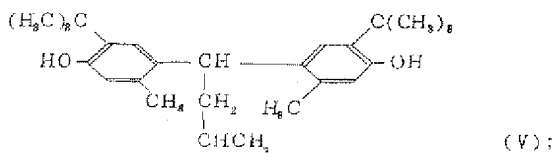
(式中、 R_2 は前に定義したものと同じ意味を表わし、 p は 1 または 2 であり、そして Q_4 は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基を表わす。) で表わされる立体障害性フェノール、および

(b) 次式 VII、IX または X :



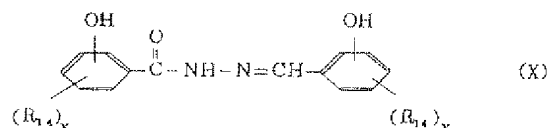
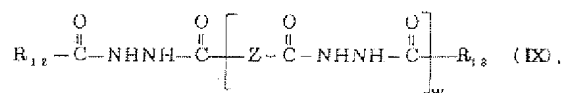
(5)

り、 e は 3 ないし 40 の整数であり、 Y は炭素原子または硫黄原子を挟み、そして R_6 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基または上記式 I a で表わされる基を表わす);

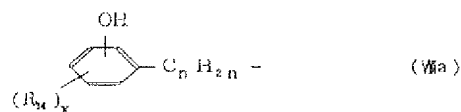


(式中、 R_6 および R_7 は独立して炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基を表わし、そして R_6 はまた水素原子をも表わし、

(4)



(上記式 VII、IX および X 中、 R_1 および R_6 は独立して炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルオキシ基、フェニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基または式 VII a :



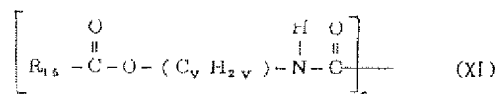
で表わされる基を表わし、

Z は直接結合、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、基 R_1 は独立して炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロ

(6)

アルキル基、フェニル基または炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基を表わし、w は 0 または 1 であり、x は 0 ないし 4 の整数であり、そして n は 0 ないし 6 の整数であるが、ただし w が 1 のときは x は 0 でない。) で表わされるヒドラジン化合物、または

(c) 式 XI :



(式中、 R_{16} は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基または上記式 VIII a で表わされる基を表わし、そして v は 0 ないし 6 の整数である。) で表わされるオキサミド化合物を、成分 (a) : (b) または (a) : (c) の重量比を 20 : 1 ないし 1 : 10 で含有するアセタールのホモポリマーまたはコポリマー。

- (2) 前記立体障害性フェノールが式 I、II、III、IV、V または VI で表わされる請求項 1 記載の組成物 (7)

ペンタエリトリチル基を表わす請求項 1 記載の組成物。

- (8) 前記立体障害性フェノールが式 II で表わされる請求項 1 記載の組成物。
- (9) 前記立体障害性フェノールが式 III で表わされ、そして R_2 および R_3 が独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし、b が 2 であり、そして Q_2 が炭素原子数 2 ないし 6 のアルキレン基を表わす請求項 1 記載の組成物。
- (10) 前記立体障害性フェノールが式 IV で表わされる請求項 1 記載の組成物。
- (11) 前記立体障害性フェノールが式 V で表わされ、そして X および Y が酸素原子を表わし、b が 0 ないし 2 の整数であり、 R_2 および R_3 が独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし、z が 2 であり、c が 3 ないし 20 の整数であり、そして R_6 が式 I a で表わされる基を表わす請求項 1 記載の組成物。
- (12) R_2 および R_3 がヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基を表わす請求項

成物。

- (3) 前記立体障害性フェノールが式 I で表わされる請求項 1 記載の組成物。
- (4) 前記立体障害性フェノールが式 I で表わされ、そして X が酸素原子を表わし、b が 0 ないし 2 の整数であり、 R_2 および R_3 が独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし、A が酸素原子を表わし、y が 2 であり、そして R_4 が水素原子または式 I b で表わされる基を表わす請求項 1 記載の組成物。
- (5) R_2 および R_3 がヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基を表わす請求項 4 記載の組成物。
- (6) 前記立体障害性フェノールが式 II で表わされる請求項 1 記載の組成物。
- (7) 前記立体障害性フェノールが式 II で表わされ、そして R_2 および R_3 が独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし、b が 2 であり、d が 2 または 4 であり、そして Q_1 が炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基または

1,1 記載の組成物。

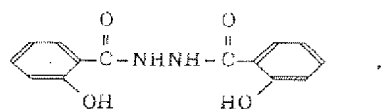
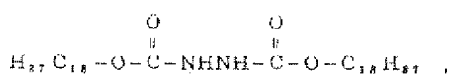
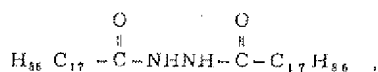
- (13) 前記立体障害性フェノールがオクタデシル 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサメチレンビス[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシヒドロキシナメート]、テトラキス[メチレン 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、N, N'-ヘキサメチレンビス[3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメアミド]またはトリエチレンジリコールビス[3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]である請求項 1 記載の組成物。
- (14) 成分 (b) において、 R_{12} および R_{13} が独立して炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基または式 VIII a で表わされる基を表わし、Z が直接結合または炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン基を表わし、そして基 R_{14} が独立して炭素原子数 4 ないし 8 のアルキル基、炭素原子数 5

もしくは6のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表わす請求項1記載の組成物。

- (15) 式Ⅷaで表わされる基のOH基および式Ⅹで表わされる化合物のOH基が2位または4位のいずれかの位置にある請求項1記載の組成物。

- (16) 式Ⅷaで表わされる基のOH基がパラの位置にあり、xが2であり、各R₁₄がOH基に対してオルトの位置にある第三ブチル基を表わす請求項1記載の組成物。

- (17) 前記ヒドラジンが



(11)

請求項1記載の組成物。

- (19) 成分(a)および(c)を含有する請求項1記載の組成物。

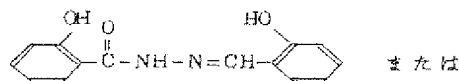
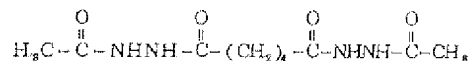
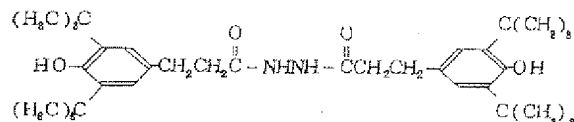
- (20) 成分(c)が2, 2'-オキサミドービス〔エチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕である請求項1記載の組成物。

- (21) クエン酸カルシウム、メラミン、シアノグアニジン、ポリアミド、脂肪酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩、アミン、ホスフィット、ホスホナイトおよび過酸化水素破壊性化合物からなる群から選択される塩基性の補助安定剤をさらに含む請求項1記載の組成物。

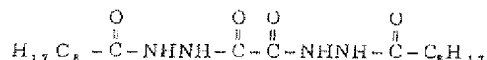
- (22) 請求項1記載の成分(a)および(b)または(a)および(c)をアセタールのホモポリマーまたはコポリマーに配合することからなる熱分解または酸化分解に対してアセタールのホモポリマーまたはコポリマーを安定化させる方法。

- (23) 請求項1記載の成分(b)または(c)をアセタールのホモポリマーまたはコポリマーに配合す

03



または



で表わされる化合物である請求項1記載の組成物。

- (18) 前記立体障害性フェノールが1, 6-ヘキサメチレンビス〔3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート〕であり、そして前記ヒドラジン化合物がN, N'-ビス〔3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジンである

(12)

ることからなる請求項1記載の成分(a)を含むアセタールのホモポリマーまたはコポリマーの着色を減らす方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、立体障害性フェノールおよび特定のヒドラジン化合物またはオキサミド化合物を含有するアセタールのホモポリマーまたはコポリマー組成物、アセタールのホモポリマーまたはコポリマー組成物を安定化させる方法ならびに立体障害性フェノールを含むアセタールのホモポリマーまたはコポリマーの着色を減らす方法に関する。

〔従来の技術〕

ポリアセタールのホモポリマーおよびコポリマーは当業者に公知である。これらの材料は、高い強度および剛性、良好な疲れ寿命、優れたレシリエンスと靱性、低い防水性、耐溶剤性、優れた電気的特性のような特性および両端でこれらの特性を保持する能力の結果として多数の

04

応用において金属の適切な代替品である。このポリマーの分子構造は、一般に平均1000個より多い $-\text{CH}_2\text{O}-$ 単位をもつかなりの長さの分枝のないポリオキシメチレン鎖からなる線状アセタールのそれである。アセタールのホモポリマーは、例えば、無水のホルムアルデヒドの重合またはトリオキサンの重合によって製造される。アセタールのコポリマーは、例えば、トリオキサンと酸化エチレンのような環状エーテルの重合生成物で代表される。

〔発明が解決しようとする課題〕

ポリアセタールは酸分解や熱分解そして褪色を受け易いので、広い範囲の光安定剤および抗酸化剤を使用することが推奨されてきた。後者には例えば米国特許第3285855号、同第3644482号などに反映されているような種々の立体障害性フェノール系抗酸化剤ならびに米国特許第3110696号や同第3660438号に反映されている種々のヒドラジン化合物が含まれる。これらの種類の化合物はポリアセタール

45

である。事実、予期に反してそのような組み合わせに、より高水準の立体障害性フェノールを使用してもアセタールポリマーの褪色の付随的な増加は現れない。

前に述べたように、使用できる立体障害性フェノールおよびヒドラジンまたはオキサミド化合物は当業者に公知であり、アセタールポリマーに使用する抗酸化剤として同定されている。立体障害性フェノールおよびヒドラジン成分の種々の配合物が、ポリオレフィン、ポリウレタンおよび種々のエラストマーの安定剤系として同定されている。さらに、米国特許第3940365号は、フェノール系抗酸化剤および核形成作用を有する特定の化合物を含むポリ(オキシメチレン)に基づく成形組成物を記載している。しかしながら、本発明の配合物の使用によって達成される予想外の性能のパターンははっきりと異なる状況を与えるものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、

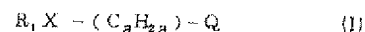
47

に抗酸化性を与えるけれども、貯蔵中および特に立体障害性フェノールとの接触の間の褪色の水準はある最終用途では受け入れられないほど高いことがわかっている。この潜在的な欠点は、最高の熱安定性を得るために立体障害性フェノール系の一次安定剤が必要であり、この熱安定性は補助安定剤をたゞえ高濃度で個々に使っても付与できないと言う事実によってさらに悪化する。

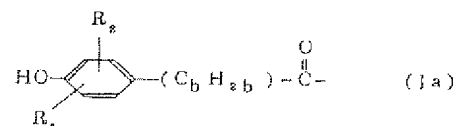
特定のヒドラジン化合物またはオキサミド化合物を特定の立体障害性フェノールと一緒にアセタールのホモポリマーおよびコポリマーの安定化剤として後に述べる比率で含有させることによって全体的な安定化活性が得られることが今発見された。すなわち、この配合は酸分解と熱分解の両方に対して優れた安定性を与える。最も重要なのは、この組み合わせが個々の立体障害性フェノールが不足する分野で極めて改善された性能、すなわち貯蔵中および/または環境条件への暴露中の褪色への抵抗性を示すこと

48

(a) 次式 I、II、III、IV、V、VI または VII :



(式中、 R_1 は次式 I a :

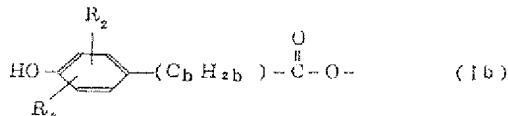


で表わされる基を表わし、Xは酸素原子または硫黄原子を表わし、aは6ないし30、好ましくは6ないし18の整数であり、bは0ないし6の整数であり、 R_1 および R_2 は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のアラルキル基を表わし、そして R_2 はまた水素原子をも表わし、Qは水素原子または次式： $-\text{A}-(\text{C}_y\text{H}_{2y})-\text{R}_3$ で表わされる基を表わし、Aは酸素原子、硫黄原子または次式： $-\text{N}-\text{B}-$

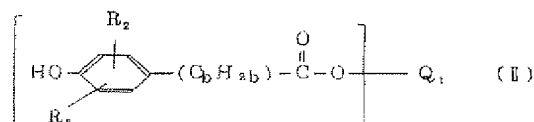
で表わされる基を表わし、yは2ないし20

48

の整数であり、Bは炭素原子数1ないし4のアルキル基または炭素原子数1ないし4のアルカノイル基を表わし、そしてR₄は水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし4のアルカノイルオキシ基または次式I.b:



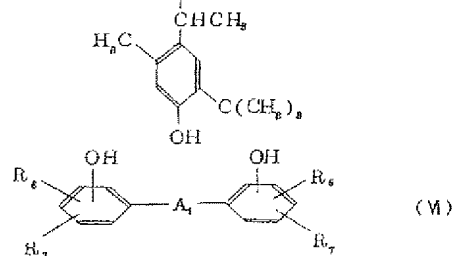
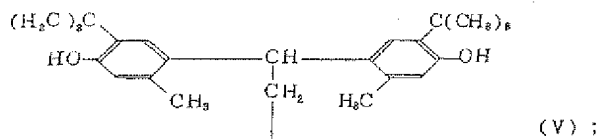
で表わされる基を表わす。);



(式中、R₂、R₃およびbは前に定義したものと同一意味を表わし、dは2ないし6の整数であり、そしてQ₁は炭素原子数1ないし18のd個の脂肪族炭化水素基、炭素原子数6ないし20のd個の芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基または次式II.a:

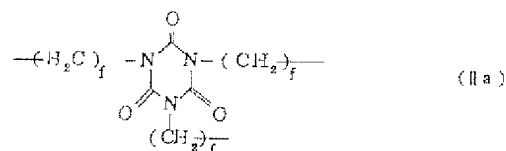
29

1ないし4のアルキル基または上記式I.aで表わされる基を表わす。);

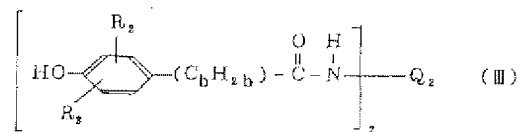


(式中、R₆およびR₇は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のアラルキル基を表わし、そしてR₈はまた水素原子をも表わし、そしてA₁は次式: >C(R₈)R₉ (式中、R₈およびR₉は独立して水素原子または炭素原子数1

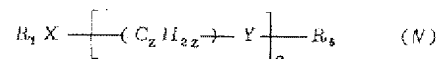
20)



(式中、fは1ないし4の整数である。)で表わされる基を表わす。);



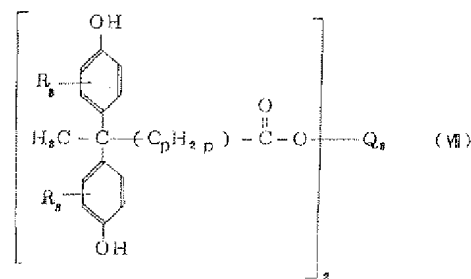
(式中、R₂、R₃およびbは前に定義したものと同一意味を表わし、そしてQ₂は炭素原子数1ないし18のアルキレン基を表わす。);



(式中、R₁およびXは前に定義したものと同一意味を表わし、zは2ないし6の整数であり、eは3ないし40好ましくは3ないし10の整数であり、Yは酸素原子または硫黄原子を表わし、そしてR₈は水素原子、炭素原子数

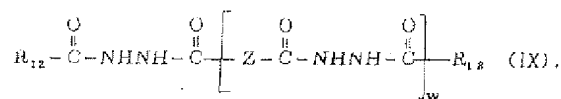
20)

ないし6のアルキル基を表わす。)で表わされる基を表わす。);

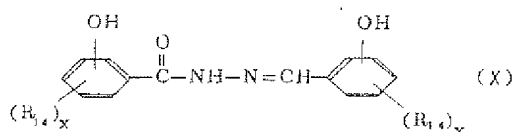


(式中、R₆は前に定義したものと同一意味を表わし、pは1または2であり、そしてQ₈は炭素原子数2ないし10のアルキレン基を表わす。)で表わされる立体障害性フェノール、および

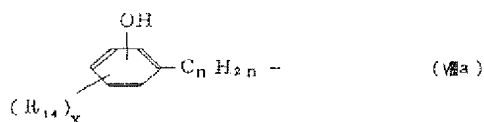
(b) 次式VIII、IXまたはX:



22)



(上記式Ⅵ、IXおよびX中、 R_{12} および R_{18} は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数1ないし18のアルキルオキシ基、フェニル基、炭素数7ないし9のアラルキル基または式Ⅵa:



で表わされる基を表わし、

n は直接結合、炭素原子数1ないし18のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、基 R_{14} は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のアラルキル基を表わし、 w は0または1であり、 x は0ないし4の整数であり、

23

ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基またはオクタデシル基である。

炭素原子数1ないし18のアルキルオキシ基は、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、第三ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクタチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基またはオクタデシルオキシ基である。

炭素原子数1ないし4のアルカノイル基は、例えばアセチル基、プロピオニル基またはブチリル基である。

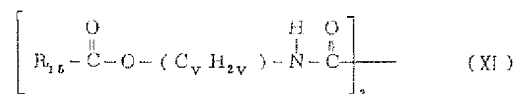
炭素原子数1ないし4のアルカノイルオキシ基は、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基またはブチリルオキシ基である。

炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基は、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基またはシクロオクチル基である。シクロヘキシル基が好ましい。

24

そして n は0ないし6の整数であるが、ただし w が1のときは x は0ではない。)で表わされるヒドラジン化合物、または

(c) 式XI:



(式中、 R_9 は炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基、炭素原子数7ないし9のアラルキル基または上記式Ⅵaで表わされる基を表わし、そして v は0ないし6、好ましくは1ないし6、特に2ないし6の整数である。)で表わされるオキサミド化合物を、成分(a):(b)または(a):(c)の重量比を20:1ないし1:10で含有するアセタールのホモポリマーまたはコポリマーに関する。

アルキル基は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、

24

炭素原子数7ないし9のアラルキル基は、特に炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、例えばベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基またはフェニルエチル基である。ベンジル基が好ましい。

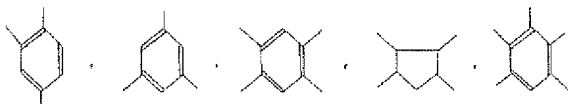
炭素原子数1ないし18のアルキレン基は、例えばメチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基またはオクタデカメチレン基である。

式IIで表わされる化合物については、二価の炭化水素基としての Q_2 は例えば直鎖または分枝の炭素原子数2ないし10のアルキレン基または炭素原子数2ないし6のアルキリデン基、例えばエチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、

(25)

ン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、2, 2-ペンタメチレン-プロパン-1, 3-ジイル基、およびシクロヘキシルン基または炭素原子数6ないし10のアリーレン基、例えばフェニレン基、一個以上の炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニレン基またはナフチレン基であり得る。

三価、四価または五価の炭化水素基としての Q_1 は、例えば下記の式：



で表わされる基、または炭素原子3ないし6個のアルカントリイル基、例えばグリセリル基またはトリメチリルプロパン基または炭素原子4ないし6個のアルカントテトライル基例えばペンタエリトリル基であり得る。

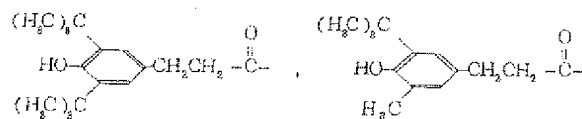
式Ⅰaは好ましくは下記の基の一つを示す：

(27)

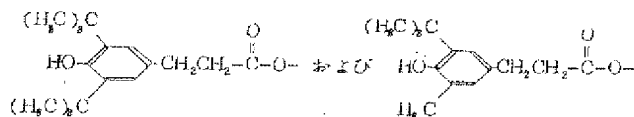
R_2 が炭素原子1ないし8個のアルキル基、Aが酸素原子、yが2、 R_4 が水素原子または式Ⅰbで表わされる基を表わすものである。特に好ましいのは R_2 および R_4 がヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基であり、bが2である化合物である。特定の好ましい化合物は、オクタデシル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートである。

式Ⅱで表わされる化合物で好ましいのは、 R_2 および R_4 が炭素原子1ないし8個のアルキル基、特にヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基であり、bが2、dが2または4、 Q_1 が炭素原子数2ないし10のアルキレン基またはペンタエリトリル基を表わすものである。特定の好ましい化合物は、1, 6-ヘキサメチレンビス〔3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシヒドロシナムレート〕およびテトラキス〔メチレン3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

(28)



式Ⅰbは特に下記の基の一つである：



式Ⅱaで表わされる基においてfは好ましくは2である。

成分(a)が式Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、ⅤまたはⅥ、特にⅠ、Ⅱ、ⅢまたはⅣで表わされる化合物である組成物が好ましい。

gは好ましくは直接結合または炭素原子数1ないし6のアルキレン基である。

式Ⅰで表わされる化合物で好ましいのは、Xが酸素原子、bが0ないし2の整数、 R_2 および

(29)

メタンである。

式Ⅲで表わされる化合物で好ましいのは、 R_2 および R_4 が炭素原子1ないし8個のアルキル基、好ましくはヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基であり、bが2、 Q_2 が炭素原子数2ないし6のアルキレン基を表わすものである。特定の好ましい化合物はN, N'-ヘキサメチレンビス〔3, 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシヒドロシナムアミド〕である。

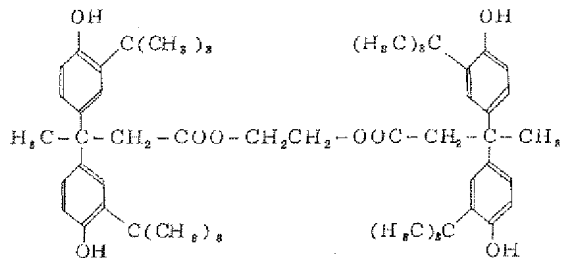
式Ⅳで表わされる化合物で好ましいのは、XおよびYが酸素原子、bが0ないし2の整数、 R_2 および R_4 が炭素原子1ないし8個のアルキル基、zが2、eが3ないし20の整数、そして R_4 が式Ⅰaで表わされる基を表わすものである。特に好ましいのは、 R_2 および R_4 がヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基である化合物である。特定の好ましい化合物はトリエチレングリコールビス〔3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピ

(30)

オネート]である。

式Ⅴで表わされる化合物で好ましいのは、 R_4 および R_7 がメチル基または第三ブチル基、そして R_5 および R_8 が水素原子またはメチル基を表わすものである。特定の好ましい化合物はビス(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)メタンおよび1,1-ビス(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-第三ブチルフェニル)エタンである。

式Ⅵで表わされる好ましい化合物は、



である。

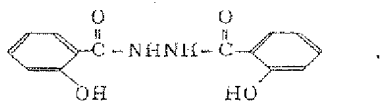
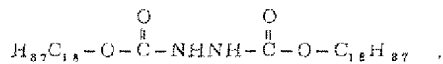
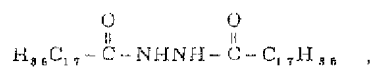
本発明の好ましい組成物は、成分(a)がオクタ

(3)

表わされる好ましい化合物は、OH 基がオルトまたはパラのどちらかの位置にあるものである。OH 基がパラの位置にある場合、式Ⅶaで表わされる基は好ましくはヒドロキシル基に対してオルトの位置に二個の R_{11} 基を含み、それらは炭素原子4ないし8個のアルキル基であり、最も好ましくは第三ブチル基である。

式Ⅷで表わされる化合物については、OH 基は好ましくは結合鎖に対してオルトの位置にある。

成分(b)で表わされる代表的な化合物には下記のものがある。



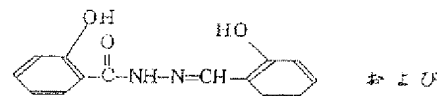
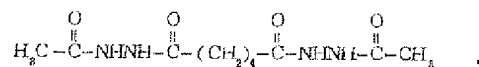
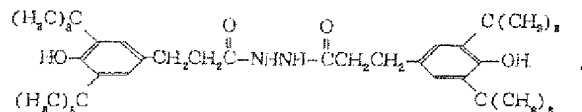
(3)

ロキシフェニル)プロピオネート、1,6-ヘキサメチレンビス(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシヒドロキシナメート)、テトラキス(メチレン3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)またはトリエチレングリコールビス(3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)であるものである。

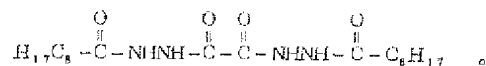
成分(b)におけるさらに好ましい実施態様によれば、 R_{12} および R_{13} は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基または式Ⅶaで表わされる基であり、 R_2 は直接結合または炭素原子数1ないし6のアルキレン基であり、基 R_{14} は独立して炭素原子数4ないし8のアルキル基、炭素原子数5もしくは6のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基である。

式Ⅶaで表わされる好ましい基および式Ⅷで

(3)



および



本発明の他の好ましい組成物は、成分(a)として1,6-ヘキサメチレンビス(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシヒドロキシナメート)を、そして成分(b)としてN,N'-ビス(β-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジンを含む。これらの成分の組み合わせは、特に立体障害性フェノールの性能向上をもたらす。

(3)

好ましい組成物はまた、成分(a)および(c)を含むものである。

式 XI で表わされる化合物において、 R_1 は好ましくはパラ位に OH 基を有し、そしてヒドロキシ基のオルト位に二個の R_2 基を有する式 VIII a で表わされる基であり、 R_2 は好ましくは第三ブチル基である。代表的な化合物は、2, 2'-オキサミドビス〔エチル 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕〔ユニロイヤル(Uniroyal)社の登録商標ナウガード XL-1(®) NAWGARD XL-1)〕である。

成分(a)の化合物の製造法は、当業者に公知である。式 I ないし IV および V で表わされるフェノールおよびそれらの製造法に関する情報については、米国特許第 3285855 号、同第 3531483 号、同第 3584047 号、同第 3632553 号、同第 3644482 号、同第 3944594 号、同第 4032562 号および同第 4507420 号を参照する。式 V で表わされる化合物は、ICI コーポ

(30)

の形でポリマーと混合してもよく、または安定剤の懸濁液またはエマルジョンをポリマーの溶液、懸濁液またはエマルジョンと混合してもよい。できた本発明の安定化ポリマー組成物は、また場合により種々の慣用の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤には、塩基性の補助安定剤例えばクエン酸カルシウム、メラミン、シアノジアニジン、ポリアミド、高級脂肪酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩、およびアミン、ホスフィットおよびホスホナイト、過氧化物破壊性化合物例えばチオジプロピオン酸のエステルなどがある。

本発明はまた、先に定義した成分(a)および(b)または(c)および(c)をアセタールのホモポリマーまたはコポリマーに配合することから成る前記アセタールのホモポリマーまたはコポリマーを熱分解または酸化分解に対して安定化する方法にも関する。

本発明のもう一つの実施態様は、先に定義した成分(b)または(c)をアセタールのホモポリマー

(31)

レーションから入手できる登録商標トパノール CA (® TOPANOL CA) である。式 VII で表わされる化合物は、例えば米国特許第 3960928 号に記載されたようにして製造できる。

成分(b)の化合物およびそれらの製造法は、米国特許第 3110696 号および同第 3660438 号に開示されており、その開示は本明細書に完全に繰入される。

一般に、本発明の配合物は、特定の用途によって異なるであろうが、安定化組成物の約 0.01 ないし約 10 重量%で使用される。有利な範囲は、約 0.05 ないし約 2%、そして特に 0.1 ないし約 1% である。成分(a) : (b) または (a) : (c) の重量比は、一般に 20 : 1 ないし 1 : 10、好ましくは 9 : 1 ないし 1 : 9、そして最も好ましくは 2 ~ 3 : 1 である。

本発明の安定剤は、単独または組合せのいずれかで、それから成形品を製造する前の都合のよい段階で、慣用技術でアセタールポリマーに容易に配合できる。例えば、安定剤は乾燥粉末

(32)

またはコポリマーに配合することから成る立体障害性フェノール(成分(a))を含むアセタールのホモポリマーまたはコポリマーの着色を減らす方法である。

〔実施例および発明の効果〕

下記の実施例で、本発明の実施態様を説明する。

試験化合物

A - 1, 6-ヘキサメチレンビス〔3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシヒドロシナメート〕

B - トリエチレングリコールビス〔3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕-プロピオネート

C - テトラキス〔メチレン 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕メタン

D - N, N'-ヘキサメチレンビス〔3, 5'-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナマアミド

(33)

E-オクタデシル 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

F-1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシエチル)イソシアヌレート

G-1, 1, 3-トリス(3'-第三ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ブタン

H-1, 1-ビス(3'-第三ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ブタン

J-N, N'-ビス(ター(3, 5-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン

K-2, 2'-オキサミド-ビス[エチル 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

実施例 I : 示された濃度の添加剤をポリオキシメチレン樹脂(0.2%のビス-ステアラミドおよび0.1%のヒドロキシステアリン酸カルシウム)の基本安定化系を含むトリオキサノ-エチレン

(39)

K	0.5	1.7	1.7	2.0
A/K	0.25/0.25	1.0	1.9	2.1
A/K	0.35/0.15	1.4	2.8	3.2
A/K	0.45/0.05	1.7	3.0	3.4
A/K	0.15/0.35	1.6	2.3	2.6
A/K	0.05/0.45	1.4	2.0	2.4

すなわち、これらのデータは本発明の安定化系によって示される暗所貯蔵中の褪色に対する高い耐性を示す。さらに、より高度の褪色抗酸化剤である成分 A に比べて有意の性能の向上が示される。

実施例 II : 基本のアセタールの成分および老化条件の若干を除いて実施例 I の操作を繰り返す。すなわち、配合された系を 60℃ のオープン老化および 70℃ の水中での貯蔵に供する。

(40)

オキシンドコポリマー(セラネーズ(Celanase)社の登録商標セルコン(CELCON®))にドライブレンドし、185℃で押出機により配合してペレットにする(1回の押出)。このペレットを示された時間のあいだ常温で暗所にガラスのベトリ皿に入れて貯蔵し、そして ASTM D1925 に従って試験片の黄色度指数(YI)を測定する。

成分	濃度(重量%)	黄色度指数(YI)		
		最 初	64日目	131日目
A	0.5	3.6	10.4	11.3
J	0.5	3.6	2.7	2.3
A/J	0.25/0.25	2.0	1.5	1.3
A/J	0.3/0.2	1.5	1.2	1.2
A/J	0.35/0.15	2.3	2.0	1.6
A/J	0.4/0.1	1.9	1.5	1.4
A/J	0.45/0.05	1.4	1.2	1.5
A/J	0.475/0.025	1.2	1.0	1.0
A/J	0.2/0.3	1.0	1.4	1.3
A/J	0.15/0.35	2.6	1.6	1.6
A/J	0.1/0.4	2.7	2.1	2.0
A/J	0.05/0.45	2.2	1.7	1.6

(41)

補助安定剤 0.3%ステアリン酸Ca	60℃オープン老化	70℃水中貯蔵
	20週目のYIの変化	20週目のYI
0.3% A	16.7	33.4
0.3% A + 0.01% J	13.1	17.3
0.3% A + 0.03% J	12.0	14.7
0.3% A + 0.05% J	12.6	13.0

補助安定剤 0.15%クエン酸Ca

0.3% A	16.0	10.2
0.3% A + 0.01% J	13.1	8.3
0.3% A + 0.03% J	14.5	6.6
0.3% A + 0.05% J	12.5	6.2

補助安定剤 0.3%メラミン

0.3% A	10.6	9.6
0.3% A + 0.01% J	9.0	7.5
0.3% A + 0.03% J	8.1	9.0
0.3% A + 0.05% J	8.1	8.3

補助安定剤 0.3%シアノグアニジン

0.3% A	10.5	16.4
0.3% A + 0.01% J	9.0	7.2
0.3% A + 0.03% J	10.2	7.3
0.3% A + 0.05% J	10.1	6.0

(42)

実施例Ⅲ：種々のフェノール系抗酸化剤を使用
して実施例Ⅰを繰り返す。

添加剤	濃度(重量%)	Y I 最初	Y I 45日目
A	0.5	4.0	14.2
A/J	0.4/0.1	4.1	5.0
B	0.5	3.8	4.0
B/J	0.4/0.1	2.2	2.8
C	0.5	3.8	13.0
C/J	0.4/0.1	2.5	4.0
D	0.5	3.0	8.0
D/J	0.4/0.1	3.0	4.1
E	0.5	4.1	26.6
E/J	0.4/0.1	5.5	7.2
F	0.5	2.2	14.5
F/J	0.4/0.1	5.5	11.1
G	0.5	11.1	14.9
G/J	0.4/0.1	5.4	7.2
H	0.5	12.0	21.8
H/J	0.4/0.1	5.6	7.0
J	0.5	4.1	5.3

43

範囲に定着する本発明の範囲から離れることな
しに、種々の要素の改変を行ってもよい。

特許出願人 チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 藤 徳 美 (ほか2名)



実施例Ⅳ：生成した試料を110℃で5日間のオ
ーブン老化に供するほかは実施例Ⅲを繰り返す。

添加剤	濃度(重量%)	Y I-オープン老化
C	0.5	23.3
C/J	0.475/0.025	17.7
E	0.5	23.2
E/J	0.475/0.025	13.3
F	0.5	39.7
F/J	0.475/0.025	25.9
J	0.5	28.3

すなわち、本発明の抗酸化剤の組み合わせは
アセタールポリマーでの安定化の効果を著しく
改善することがわかる。この改善は特に安定化
の重要な指数すなわち褪色に対する耐性におい
て明瞭である。

要約すれば、本発明は酸化分解および熱分解
に対してアセタールポリマーを安定化する抗酸
化剤系を提供するものである。上記特許請求の

44

45

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成9年(1997)2月4日

【公開番号】特開平1-278512
 【公開日】平成1年(1989)11月8日
 【年通号数】公開特許公報1-2786
 【出願番号】特願平1-64903
 【国際特許分類第6版】

C08G 2/08 NAA

C08K 5/13

5/20

5/24

【F I】

C08G 2/08 NAA 8215-4J

C08K 5/13

5/20

5/24

手 続 補 正 書

[引 続]

平成8年 2月26日

11

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示 平成1年特許第64903号
- 2 発明の名称 立体障害性フェノールおよびヒドラジンもしくはオキサミド化合物を含有するアセタールのホモポリマーまたはコポリマー
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 テパーガイギー アクチエンゲゼルシャフト
- 4 代理人
住所 東京都千代田区神田駿河台1の2 和泰の水スクエアB館
氏名 (6551) 専 経夫(ほか1名)

5 補正命令の日付 「自発」

6 補正の対象

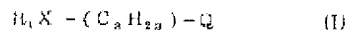
明細書の特許請求の範囲の欄

7 補正の内容

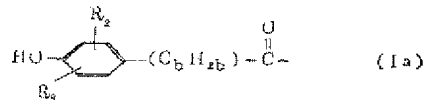
(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) (a) 次式 I、II、III、IV、V、VI または VII:



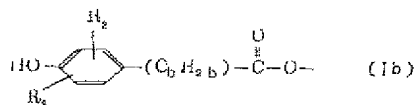
(式中、 R_1 は次式 I a:



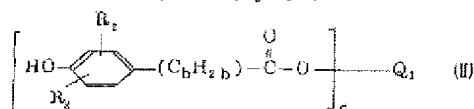
で表わされる基を表わし、Xは酸素原子または硫黄原子を表わし、aは6ないし50の整数であり、bは0ないし6の整数であり、 R_2 および R_3 は独立して炭素原子数1ないし16のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のアラルキル基を表わし、そし

て R_2 はまた水素原子をも表わし、 Q は水素原子または次式： $-A-(C_4H_8)_y-R_4$ で表わされる基を表わし、 A は酸素原子、硫黄原子または次式： $-N-$ で表わされる基を表わし、 y

は 2 ないし 20 の整数であり、 B は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基または炭素原子数 1 ないし 6 のアルカノイル基を表わし、そして R_3 は水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルカノイルオキシ基または次式 (Ib) :

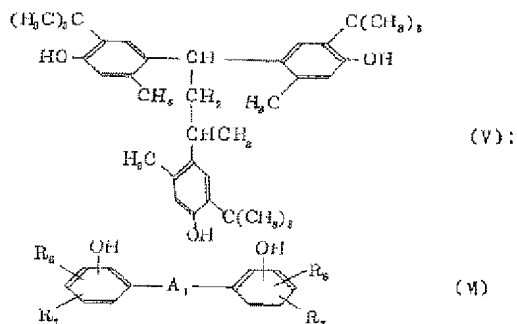


で表わされる基を表わす。) :



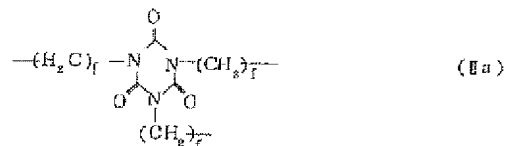
(式中、 R_2 、 R_3 および b は前に定義したものと同一意味を表わし、 d は 2 ないし 6 の整数

り、 e は 3 ないし 40 の整数であり、 Y は酸素原子または硫黄原子を表わし、そして R_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基または上記式 I a で表わされる基を表わす) :

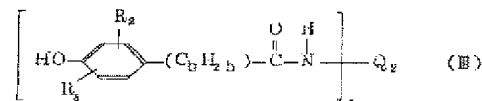


(式中、 R_6 および R_7 は独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基を表わし、そして R_8 はまた水素原子をも表わし、

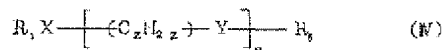
であり、そして Q_4 は炭素原子数 1 ないし 8 の d 価の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 ないし 20 の d 価の芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基または次式 (IIa) :



(式中、 f は 1 ないし 4 の整数である。) で表わされる基を表わす。) :

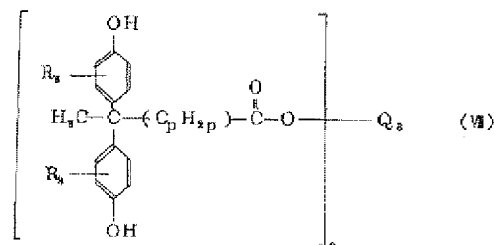


(式中、 R_2 、 R_3 および b は前に定義したものと同一意味を表わし、そして Q_2 は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキレン基を表わす。) :



(式中、 R_1 および X は前に定義したものと同一意味を表わし、 x は 2 ないし 6 の整数であ

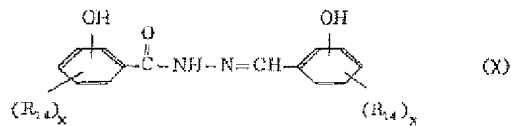
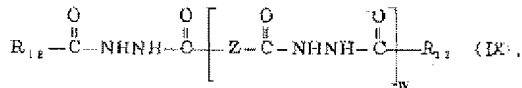
そして A_1 は次式： $>C(R_9)R_8$ (式中、 R_8 および R_9 は独立して水素原子または炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わす。) で表わされる基を表わす。) :



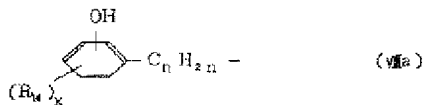
(式中、 R_8 は前に定義したものと同一意味を表わし、 p は 1 または 2 であり、そして Q_3 は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基を表わす。) で表わされる立体障害性フェノール、および

同式 VIII、IX または X :





(上記式IXおよびX中、R₁₂およびR₁₃は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数1ないし18のアルキルオキシ基、フェニル基、炭素原子数7ないし9のアラルキル基または式Ⅱa:

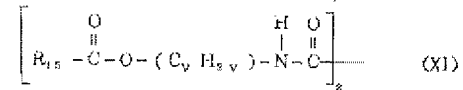


で表わされる基を表わし、

Zは直接結合、炭素原子数1ないし18のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、基R₁₄は独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロ

アルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のアラルキル基を表わし、wは0または1であり、xは0ないし4の整数であり、そしてnは0ないし6の整数であるが、ただしwが1のときはxは0ではない。)で表わされるヒドラジン化合物、または

(c) 式XI:



(式中、R₁₅は炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基、炭素原子数7ないし9のアラルキル基または上記式Ⅱaで表わされる基を表わし、そしてvは0ないし6の整数である。)で表わされるオキサミド化合物を、成分(a): (b)または(c)の重量比を20:1ないし1:10で含有するアセタールのホモポリマーまたはコポリマー。

(2) 前記立体障害性フェノールが式Iで表わされ、そしてXが酸素原子を表わし、bが0な

いし2の整数であり、R₂およびR₃が独立して炭素原子数1ないし8のアルキル基を表わし、Aが酸素原子を表わし、yが2であり、そしてR₄が水素原子または式Ibで表わされる基を表わす請求項1記載の組成物。

(3) R₂およびR₃がヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基を表わし、yは1または2であり、請求項2記載の組成物。

(4) 前記立体障害性フェノールが式IIで表わされ、そしてR₁およびR₃が独立して炭素原子数1ないし8のアルキル基を表わし、bが2であり、dが2または4であり、そしてQ₁が炭素原子数2ないし10のアルキレン基またはペンタエリトリル基を表わす請求項1記載の組成物。

(5) 前記立体障害性フェノールが式IIIで表わされ、そしてR₂およびR₃が独立して炭素原子数1ないし8のアルキル基を表わし、bが2であり、そしてQ₂が炭素原子数2ないし6のアルキレン基を表わす請求項1記載の組成物。

(6) 前記立体障害性フェノールが式Nで表わされ、そしてXおよびYが酸素原子を表わし、bが0ないし2の整数であり、R₂およびR₃が独立して炭素原子数1ないし8のアルキル基を表わし、zが2であり、cが3ないし20の整数であり、そしてR₅が式Iaで表わされる基を表わす請求項1記載の組成物。

(7) R₂およびR₃がヒドロキシル基に対してオルトの位置にある第三ブチル基を表わす請求項

6 記載の組成物。

(8) 前記立体障害性フェノールがオクタデシル 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサメチレンビス〔3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシヒドロキシナメート〕、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、N, N'-ヘキサメチレンビス〔3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート〕またはトリエチレンジリコールビス〔3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕である請求項1記載の組成物。

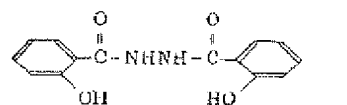
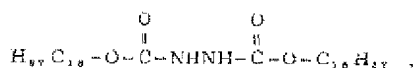
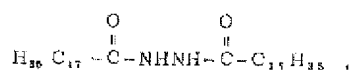
(9) 成分(b)において、 R_{12} および R_{13} が独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基または式Ⅱで表わされる基を表わし、Zが直接結合または炭素原子数1ないし6のアリレン基を表わし、そして基 R_{14} が独立して炭素原子数4ないし8のアルキル基、炭素原子数5

もしくは6のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表わす請求項1記載の組成物。

(10) 式Ⅱで表わされる基のOH基および式Ⅲで表わされる化合物のOH基が2位または4位のいずれかの位置にある請求項9記載の組成物。

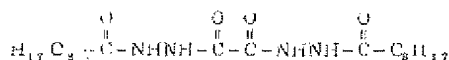
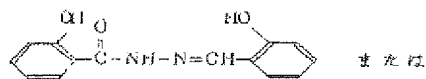
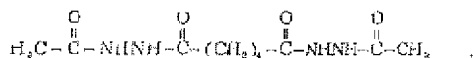
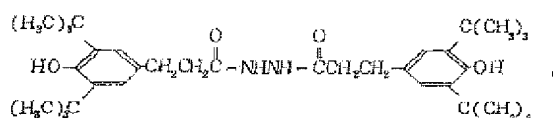
(11) 式Ⅱで表わされる基のOH基がパラの位置にあり、xが2であり、各 R_{14} がOH基に対してオルトの位置にある第三ブチル基を表わす請求項10記載の組成物。

(12) 前記ヒドラジンが



請求項1記載の組成物。

(14) 成分(c)が2, 2'-オキサミド-ビス〔エチル 3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕である請求項1記載の組成物。



で表わされる化合物である請求項1記載の組成物。

(15) 前記立体障害性フェノールが1, 6-ヘキサメチレンビス〔3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート〕であり、そして前記ヒドラジン化合物がN, N'-ビス〔3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジンである